Aula

7

TITULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO

METAS

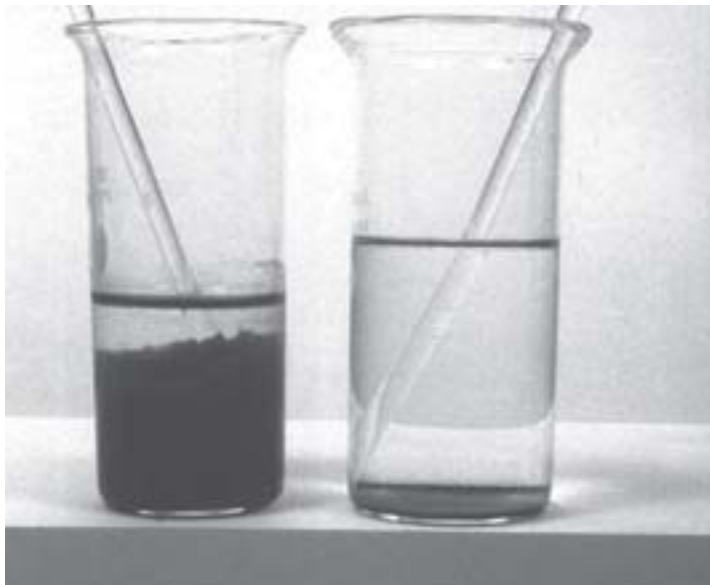
Apresentar o princícipio da titulação de precipitação;
apresentar a argentimetria;
apresentar uma típica titulação de precipitação;
apresentar uma típica curva de titulação de precipitação;
apresentar os indicadores do ponto de equivalência.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
conceituar a titulação de precipitação;
descrever uma titulação de precipitação empregando nitrato de prata como titulante;
construir a Curva de Titulação ao longo da titulação de precipitação;
escolher o indicador mais apropriado para titulação de precipitação.

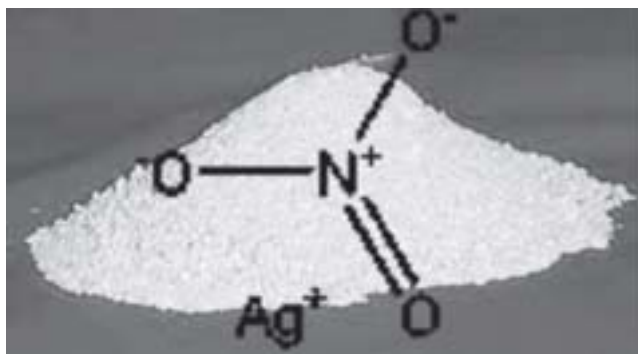
PRÉ-REQUISITOS

Compreender equilíbrio de sais pouco solúveis.

(Fonte: http://www.grupoescolar.com)

INTRODUÇÃO

Na aula anterior foi relatado o conceito de solubilidade e produto de solubilidade, definido produto iônico e identificado o tipo de solução. Ainda foram apresentados os fatores que afetam a solubilidade de um sal e as interações de outros equilíbrios na solubilidade e no produto de solubilidade. Por fim foram descritos uma precipitação fracionada e a separação mediante gás sulfídrico.

Nesta aula será definido o princípio da titulação de precipitação. Serão ainda apresentados a curva de titulação de precipitação e os indicadores empregados na visualização do ponto final. Por fim, serão descritos a argentimetria, com suas mais típicas aplicações.

Ao final desta aula, você deverá saber o princípio da titulação de precipitação. Você será capaz de calcular a concentração das espécies envolvidas no curso de uma titulação de precipitação e construir a curva de titulação. Por fim, compreender as titulações argentimétricas, que consiste na formação de sais de prata (haletos, cianeto, tiocianato) pouco solúveis empregando nitrato de prata como titulante. Neste tipo de titulação são empregados três tipos de indicadores: íon cromato (Método de Mohr), adsorção (Método de Fajans) e ferro (III) (Método de Volhard).

Nitrato de prata (Fonte: http://img.alibaba.com).

TITULAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO

A titulometria de precipitação baseia-se em reações com formação de compostos pouco solúveis. A reação de precipitação deve seguir as seguintes condições: (a) a reação deve ser de estequiometria conhecida, (b) deve processar-se praticamente de forma quantitativa no ponto de equivalência, (c) completar-se em um tempo relativamente curto e (d) oferecer condições para uma conveniente sinalização do ponto final.

Estas condições somente são alcançadas em poucas reações, devido a falta de meios adequados para localizar o ponto de equivalência (PE), por outro lado, em algumas reações este ponto pode ser identificado pela simples visualização do momento em que deixa de ocorrer precipitação. Em alguns casos apela-se para o uso de indicadores. Os indicadores podem ser específicos e de absorção. Os indicadores de absorção encontram um campo mais geral de aplicação. As possibilidades de aplicações da reação de precipitação na análise titulométrica são ampliadas quando são utilizados métodos físicos de medição, como a potenciometria, condutimetria, amperometria ou ainda o fotométrico, para a localização do ponto final.

O tempo para a reação se processar, condições para uma conveniente sinalização do ponto final são condições limitantes dessa titulometria. Entretanto muitas vezes, é possível acelerar convenientemente a velocidade de precipitação pela adição, criteriosa, de etanol e acetona.

É importante salientar que, os fatores importantes na caracterização dessa titulometria é a constante do produto de solubilidade (Kps) e a concentração sob a qual se efetua a titulação, em seguida a eficiência da reação, que definirá a visibilidade do ponto final da titulação.

O método Argentimétrico é o método titulométrico de precipitação mais importante. Este é baseado na formação de sais de prata (haletos, cianeto, tiocianato) pouco solúveis empregando nitrato de prata como titulante.

CURVAS DE TITULAÇÃO

As curvas de titulação de precipitação são análogas as descritas para ácidos e bases fortes, a diferença é que a constante do produto iônico da água é substituída pela o Kps. As curvas baseiam-se no uso de pM=-log M^{n+} ou pX=-log X^{n-} em função do volume do titulante ($AgNO_3$).Onde X é, geralmente, Cl^-, Br^-, CN^- e SCN^-.

TITULAÇÃO ARGENTIMÉTRICAS

Para ilustrar uma titulação argentimétrica consideramos a titulação de 100,0mL de cloreto de sódio 0,100 mol/L com nitrato de prata 0,100mol/L.

A expressão do produto de solubilidade do cloreto de prata é:

$Ag^+ + Cl^- \; 1 \; AgCl$ $\qquad$ $Kps= [Ag^+]\,[Cl^-]= 1{,}8x10^{-10}$

Por tanto,

$$pKps= pAg + pCl = 9{,}74$$

Para essa titulação termos as seguintes situações.

Situação 1. Antes da adição de Ag^+:

Antes do início da adição de Ag^+, temos apenas a solução contendo íons Cl^- no erlenmeyer. Sendo assim, no começo da titulação, antes de qualquer adição do titulante, podemos calcular o pCl e o pAg é indeterminado. Então:

$$pCl= -log[Cl^-] = -log\;[0{,}100]$$

$$pCl = 1$$

Situação 2. Entre o início da titulação e o ponto de equivalência:

Com adição da Ag^+, parte do íon Cl^- é removido e o pCl é determinado pela concentração remanescente. A $[Ag^+]$ é dada pela expressão do Kps. A contribuição do íon Cl^- da dissociação do precipitado é negligenciado, exceto próximo do PE.

Considerando a adição de 20,00mL da solução titulante, a concentração molar dos íons cloreto é dada por:

$$[Cl^-] = ((100{,}0-20{,}0)\;x\;0{,}100)/120{,}0 = 6{,}67x10^{-2}\;mol/L$$

Substituindo esse valor na expressão do produto de solubilidade, temos:

$$Kps= [Ag^+]\,[Cl^-]= 1{,}8x10^{-10}$$

$$[Ag^+] = (1{,}8\;x\;10^{-10})/(\,6{,}67x10^{-2})= 2{,}70x10^{-9}\;mol/L$$

Então:

$$pCl= -log[Cl^-] = -log\ [6,67x10^{-2}]$$

$$pCl = 1,17$$

$$pAg= -log[Ag^+] = -log\ [2,70x10^{-9}]$$

$$pAg = 8,57$$

Situação 3. O ponto de equivalência:

Alcançado o ponto de equivalência com adição de 100,0 mL da solução titulante. No PE temos solução saturada do sal e o pCl ou pAg são dados pela expressão do Kps.
Logo:

$$Kps= [Ag^+]\ [Cl^-]= 1,8x10^{-10}$$

E,

$$[Ag^+] = [Cl^-]$$

Assim,

$$Kps= [Ag^+]\ [Ag^+]= (1,8x10^{-10})^{1/2}$$

$$[Ag^+]= 1,35x10^{-4}\ mol/L$$

Então:

$$pAg = pCl = 4,87$$

Situação 4. Depois do Ponto de Equivalência:

Depois do ponto de equivalência a solução contem excesso de íons Ag^+. A concentração total de íon Ag^+ na solução é igual à concentração devido ao excesso mais a concentração devido à solubilidade do cloreto de prata. A concentração da solubilidade pode ser ignorada, salvo a região próxima ao ponto de equivalência.

Considerando a adição de 104,0mL da solução titulante, a concentração molar dos íons prata é dada por:

$$[Ag^+] = ((104,0\text{-}100,0)\ x\ 0,100)/204,0 = 1,96x10^{-3}\ mol/L$$

Substituindo esse valor na expressão do produto de solubilidade, temos:

$$Kps= [Ag^+]\ [Cl^-]= 1,8x10^{-10}$$

$$[Cl^-] = (1,8\ x\ 10^{-10})/(1,96x10^{-3})= 9,2\ x10^{-8}\ mol/L$$

Então:

$$pAg= -log[Ag^+] = -log [1,96x10^{-3}]$$

$$pAg = 2,71$$

$$pCl= -log[Cl^-] = -log [9,2 x10^{-8}]$$

$$pCl = 7,03$$

A Figura 1 dá a variação de pCl no curso da titulação para solução cloreto 0,100mol/L titulada com $AgNO_3$ 0,100 mol/L. Em torno do ponto de equivalência, verifica-se uma brusca variação do valor do pCl.

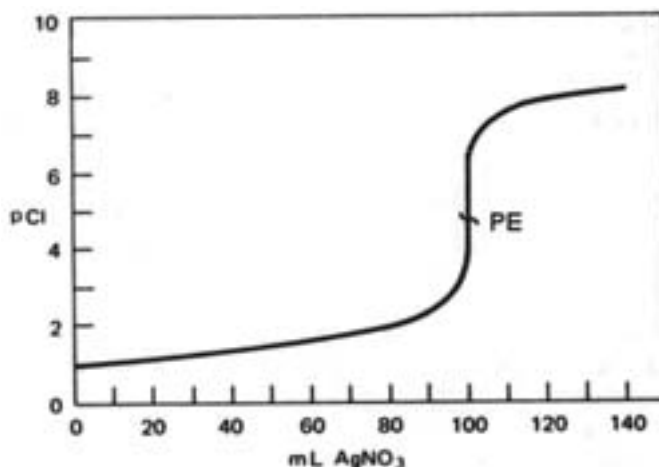



Figura 1. Curva de titulação para solução cloreto 0,100mol/L titulada com $AgNO_3$ 0,100 mol/L.

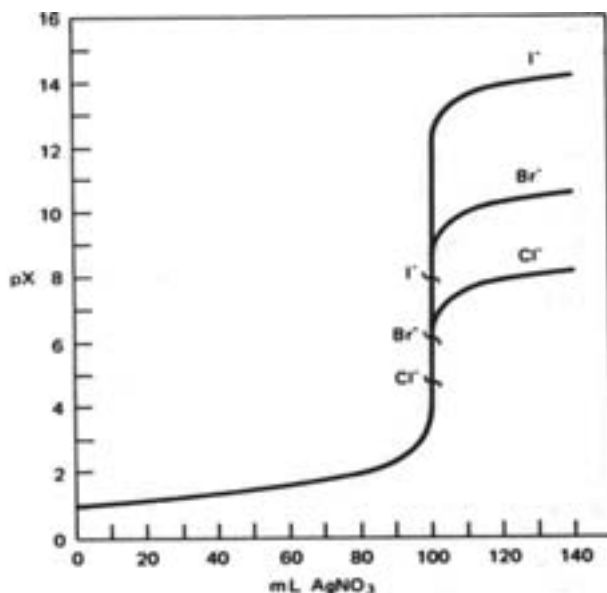



Figura 2. Curvas de titulação para soluções de iodeto, brometo e cloreto 0,100mol/L tituladas com $AgNO_3$ 0,100 mol/L.

A Figura 2 compara as curvas obtidas quando soluções 0,100mol/L em iodeto, brometo e cloreto são tituladas com $AgNO_3$ 0,100 mol/L. as referidas curvas mostram a relação existente entre a magnitude da variação de pAg em torno do ponto de equivalência com o produto de solubilidade do precipitado formado na reação. O salto é tanto maior quanto menor o produto de solubilidade, isto é, quanto mais completa a reação.

Resumindo, a variação da função p na proximidade do PE depende da concentração dos reagentes envolvidos na titulação, bem como do grau com que se completa a reação. Os saltos mais pronunciados são verificados para as soluções mais concentradas e para as reações mais completas.

DETECÇÃO DO PONTO FINAL

Três indicadores são importantes em titulações argentimétricas: (a) o íon cromato - empregado no Método de Mohr, (b) adsorção - empregado no Método de Fajans e (c) ferro (III) empregado no Método de Volhard.

MÉTODO DE MOHR

O método de Mohr é aplicável a determinação de cloreto e brometo. A solução contendo o haleto é titulado com nitrato de prata em presença de cromato de potássio como indicador. Os haletos (neste caso Cl^- e Br^-) são precipitados como sais de prata: o cloreto de prata é branco e o brometo de prata é branco amarelado. O ponto final é assinalado pela formação do precipitado vermelho de cromato de prata (Ag_2CrO_4). Então o método baseia-se na precipitação fracionada onde primeiro precipitam o haleto de prata e depois o cromato de prata.
Para cloreto temos:

$CrO_4^{2-} + 2Ag^+ \leftrightarrow Ag_2CrO_4$ $\quad$ $Kps = [CrO_4^{2-}]\,[Ag^+]^2 = 1,1 \times 10^{-12}$

No ponto de equivalência:

$[Ag^+] = [Cl^-] = (Kps)^{1/2} = 1,35 \times 10^{-5}$ mol/L

Para o cloreto de prata poder precipitar exatamente nesse ponto, a sua concentração teria que ser:
$[CrO_4^{2-}] = Kps / [Ag^+]^2 = (1,1 \times 10^{-12} / 1,35 \times 10^{-5}) = 6\ 10^{-3}$ mol/L

Na prática usa-se uma concentração mais baixa »0,002 mol/L. Então, o $AgCrO_4$ começara a precipitar quando,

$[Ag^+] = (Kps / [CrO_4^{2-}])^{1/2} = (1,1 \times 10^{-12} / 2\ 10^{-3})^{1/2} = 2,4 \times 10^{-5}$ mol/L

Um excesso de nitrato de prata deve ser adicionado para produzir suficiente cromato de potássio para ser visto o ponto final. A correção deste erro é feita titulando o branco. O branco consiste em uma solução

contendo $CaCO_3$ isento de íons Cl^-. É importante salientar que, a solução de $AgNO_3$ deve ser padronizada com NaCl usando as mesmas condições de análise.

O Método de Mohr não é satisfatória aplicável para a determinação de I^- e SCN^-, apesar dos baixos Kps, por conta da elevada adsorção dos íons CrO_4^{2-} e porque o iodeto e tiocianato de prata não floculam no final. Este fato resulta numa mudança de coloração insatisfatória.

Uma séria limitação do Método de Mohr é a faixa de pH relativamente estreita para sua aplicação, pH 7-10.

O problema de pH ácido é devido a segunda constante ácida do íon cromato ser baixa ($3,2 \times 10^{-7}$), segundo a reação:

$$CrO_4^{2-} + H^+ \leftrightarrow HCrO_4^- \qquad K_{a2} = 3,2 \times 10^{-7}$$

Em pH abaixo de 7,0 a $[CrO_4^{2-}]$ baixa tanto que o seu Kps não é atingido e o indicador deixa de funcionar. Em pH acima de 10,0 pode ocorrer a precipitação do hidróxido de prata. Diante do exposto, a titulação de precipitação empregando o método de Mohr é executada em pH neutro.

MÉTODO DE FAJANS

O Método de Fajans envolve a titulação de cloreto usando indicadores de adsorção. O indicador é adsorvido na superfície do precipitado. Essa adsorção ocorre próximo do PE e resulta não somente na mudança de cor, mas também na transferência de cor da solução para o sólido. Sendo assim, ocorre o processo de adsorção e não a precipitação do indicador, pois o Kps não é excedido. Essa adsorção é reversível e deve ser efetuada rapidamente. As substâncias empregadas ou são corantes ácidos, como os da série da fluoresceína, que são utilizados sob a forma de sais de sódio, ou corantes básicos, como os da série da rodamina, que são aplicados sob a forma de sais halogenados.

A escolha do indicador de adsorção adequado segue as seguintes condições: (a) o precipitado deve se separar tanto quanto possível na condição coloidal, (b) a solução não deve ser muito diluída, porque a quantidade de precipitado formada será pequena e a mudança de cor não será nítida, (c) o íon indicador deve ter carga oposta à do íon do agente precipitante, (d) o íon indicador não deve ser adsorvido antes que o composto em questão esteja completamente precipitado, mas deve ficar fortemente adsorvido imediatamente após o ponto de equivalência e, (e) o íon indicador não deve ser adsorvido fortemente demais ao precipitado.

São limitações do Método de Fajans com indicadores de adsorção: (a) pH muito ácido já que o indicador se dissocia muito pouco para ser

adsorvido, (b) indicador não pode ser fortemente adsorvido em dado pH, pois desloca o ânion do precipitado (ex: Cl^-) da primeira camada antes de atingir o PE e, (c) o grau de adsorção do indicador decresce com o aumento da acidicidade.

Na Tabela 1 estão apresentados os mais usados indicadores de adsorção bem como sua aplicação e o meio reacional.

Tabela 1. Indicadores de adsorção mais usados.

Indicador	Titulação	Solução
Fluoresceina	Cl^- com Ag^+	pH 7-8
Diclorofluoresceina	Cl^- com Ag^+	pH 4
Eosina	Br^-, I^-, SCN^- com Ag^+	pH 2

MÉTODO DE VOLHARD

O método de Volhard envolve a titulação de íon prata em meio ácido com uma solução padrão de tiocianato:

$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN$$

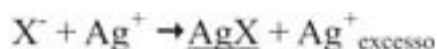
O indicador é usado o íon ferro (III) (método indireto), que produz uma coloração vermelha com o primeiro excesso de tiocianato:

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow Fe(SCN)^{2+}$$

A titulação de precipitação empregando o Método de Volhard é feita em meio ácido para prevenir a precipitação de óxido hidratado de Fe (III). Uma vantagem desse meio é que sais que interfeririam na titulação, como arsenato, fosfato, sulfito, sulfeto, carbonato, oxalato, não interferem porque a reação se processa em meio fortemente ácido e esses sais de prata são solúveis em meio ácido. Os íons de cobre, cádmio, zinco, manganês, cobalto e níquel também não interferem. A não ser os íons corados em concentração alta, pois dificulta a visualização do ponto final.

A principal aplicação do Método de Volhard é a determinação indireta de haletos. Um excesso medido de solução padrão de nitrato de prata é adicionado à solução ácida de haleto. Em seguida, a prata residual é titulada com uma solução padrão auxiliar de tiocianato. As reações envolvidas são:

$$X^- + Ag^+ \rightarrow \underline{AgX} + Ag^+_{excesso}$$

$$Ag^+_{excesso} + SCN^- \rightarrow \underline{AgSCN}$$

Uma limitação do Método de Volhard: é que este não aplicável à determinação de cloreto já que o cloreto de prata é mais solúvel que o tiocioanato de prata:

$$AgCl_{(s)} + SCN^- \leftrightarrow AgSCN_{(s)} + Cl^-$$

Para essa determinação faz-se necessário filtrar para a retirada do precipitado de AgCl. Esse método é recomendável para ânions menos solúveis que o cloreto (Br^-, I^-, SCN^-). Na determinação de iodeto, o íon ferro (III) somente deve ser adicionado após a precipitação do AgI para evitar a oxidação do I^- pelo Fe (III):

$$2Fe^{3+} + 2I^- \rightarrow 2Fe^{2+} + I_2$$

A mudança de coloração ocorre antes do PE em virtude da adsorção do Ag^+ pelo precipitado. A titulação precisa ser feita com muita agitação da mistura.

SOLUÇÕES PADRÕES UTILIZADAS NA ARGENTIMETRIA

As titulações argitimétricas diretas fazem uso de solução padrão de nitrato de prata (Mohr e Fajans). Nas argitimétricas indiretas fazem uso da solução padrão mencionada e solução auxiliar de tiocianato de potássio (Volhard).

O reagente $AgNO_3$ pode ser obtido como padrão primário, só precisando fazer pesagem direta. Suas soluções devem ser protegidas do contato com matéria orgânica e da ação da luz solar, para evitar redução química e fotodecomposição. Pode-se também padronizar as soluções de $AgNO_3$ contra cloreto de sódio padrão primário.

A solução de tiocianato de potássio é preparado e padronizado com solução de nitrato de prata em meio ácido, empregando Fe (III) como indicador.

CONCLUSÃO

Nessa sessão foi apresentado o princípio de titulação de precipitação e as condições para que esta ocorra. Na visualização do ponto de equivalência da titulação são usados indicadores. Os indicadores podem ser específicos e de absorção.

A sinalização do ponto de equivalência é feita por mudança de cor (como formação do precipitado vermelho de cromato de prata) e/ou adsorção do indicador na superfície do precipitado (adsorção da fluoresceína no cloreto de prata).

O método titulométrico de precipitação mais importante é o método Argentimétrico o qual emprega nitrato de prata como titulante na determinação haletos, cianeto, tiocianato, etc.

RESUMO

Na titulometria de precipitação o titulante forma um produto pouco solúvel com o analito. A reação de precipitação deve ter de estequiometria conhecida, ser quantitativa no ponto de equivalência em um tempo curto e oferecer condições para uma conveniente sinalização do ponto final. A constante do produto de solubilidade (Kps) e a concentração sob a qual se efetua a titulação são fatores importantes na caracterização dessa titulometria. As curvas de titulação de precipitação baseiam-se na variação de pX em função do volume do titulante ($AgNO_3$).Onde X é, geralmente, Cl^-, Br^-, CN^- e SCN^-. Em torno do ponto de equivalência, verifica-se uma brusca variação do valor do pX. Este salto é tanto maior quanto menor o produto de solubilidade, isto é, quanto mais completa a reação. As titulações argentimétricas empregam indicadores específicos (Mohr e Volhard.) e de adsorção (Fajans) e nitrato de prata como titulante. O método de Mohr utiliza indicador específico (cromato de potássio) e é aplicável a determinação de cloreto e brometo com nitrato de prata. O ponto final é assinalado pela formação do precipitado vermelho de cromato de prata (Ag_2CrO_4). O Método de Fajans consiste na titulação de cloreto usando indicadores de adsorção. Neste método ocorre o processo de adsorção e não a precipitação do indicador, pois o Kps não é excedido. A adsorção é reversível e deve ser efetuada rapidamente. O método de Volhard envolve a titulação de íon prata em meio ácido com uma solução padrão de tiocianato. O indicador usado é o íon ferro (III), que produz uma coloração vermelha com o primeiro excesso de tiocianato.

PRÓXIMA AULA

AULA 07: Equilíbrio e titulação de complexação

AUTO-AVALIAÇÃO

1.Traçar a curva de titulação para uma alíquota de 50,00 mL de NaCl 0,05000 mol/L com $AgNO_3$ 0,1000 mol/L. Quando são adicionados os seguintes volumes de $AgNO_3$:
a) 0,00 mL
b) 10,0 mL
c) 25,0 mL
d) 30,0 mL

REFERÊNCIAS

BACCAN, N.; ANDRADE, J.C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. C. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3 ed. Campinas: Ed. Unicamp, 2001.
CHRISTIAN, G. D. **Analytical chemistry**. 5 ed. EUA: Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1994.
HARRIS, D. **Analise Química Quantitativa**. 5 ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC, 2001.
OHLWEILER, O. A. **Química analítica Quantitativa**. 3 ed. v. 1 e 2. . Rio de Janeiro: Ed. Livros técnicos e científicos, 1985.
SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8 ed. americana. São Paulo: Ed. Thomson, 2007.